

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

18.11.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 1 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 7 3 5 5 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 7 3 5 5 2]

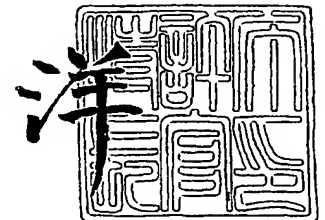
出 願 人 京セラミタ株式会社
Applicant(s):



2 0 0 5 年 1 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 2 0 4 0 1

【書類名】 特許願
【整理番号】 04-00077
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G03G 5/06
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪市中央区玉造 1 丁目 2 番 2 8 号 京セラミタ株式会社内
 【氏名】 東 潤
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪市中央区玉造 1 丁目 2 番 2 8 号 京セラミタ株式会社内
 【氏名】 菅井 章雄
【特許出願人】
 【識別番号】 000006150
 【住所又は居所】 大阪市中央区玉造 1 丁目 2 番 2 8 号
 【氏名又は名称】 京セラミタ株式会社
 【代表者】 関 浩二
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003702
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

導電性基体上に、少なくとも電荷発生剤と、正孔輸送剤と電子輸送剤を含有するバインダ樹脂から成る感光層を備え、前記電子輸送剤の無機性度を有機性度で割った値が 0.60 以上であり、且つ、前記バインダ樹脂の無機性度を有機性度で割った値が 0.38 以上であることを特徴とする液体现像用電子写真感光体。

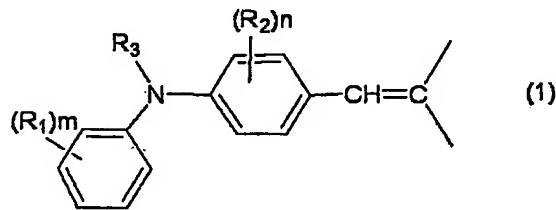
【請求項 2】

前記正孔輸送剤の分子量が 900 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の液体现像用電子写真感光体。

【請求項 3】

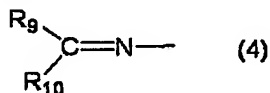
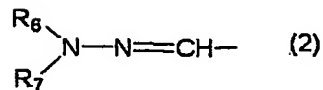
前記正孔輸送剤が一般式 (1) :

【化 1】



〔式 (1) 中、 R_1 および R_2 は同一もしくは異なって、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子、式 (2) ~ (4) :

【化 2】



(式 (2) ~ (4) 中、 $R_6 \sim R_{10}$ は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはアラルキル基を示す。)

のいずれかで表される基、または、ベンゼン環の炭素原子と単結合で結合してなる炭素原子、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を含む基を示す。

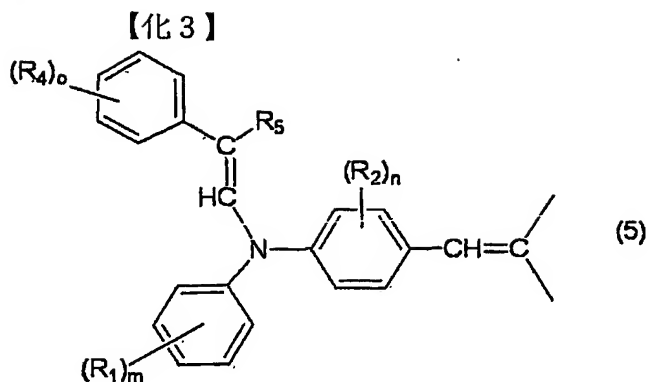
m は 0 ~ 5 の整数を示し、 n は 0 ~ 4 の整数を示す。 m または n が 2 以上のとき、ベンゼン環の隣接する炭素原子に置換する 2 つのアルキル基またはアルケニル基は、互いに結合して当該ベンゼン環とともに飽和または不飽和の炭化水素環を形成してもよい。

R_3 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、または窒素原子と単結合で結合してなる炭素原子、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を含む基を示す。]

で表される部位を有することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 いずれか記載の液体现像用電子写真感光体。

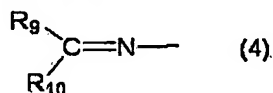
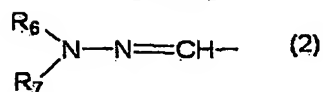
【請求項 4】

上記一般式 (1) で表される部位が、一般式 (5) :



〔式 (5) 中、 R_1 および R_2 は同一もしくは異なって、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子、式 (2) ~ (4) :

【化 4】



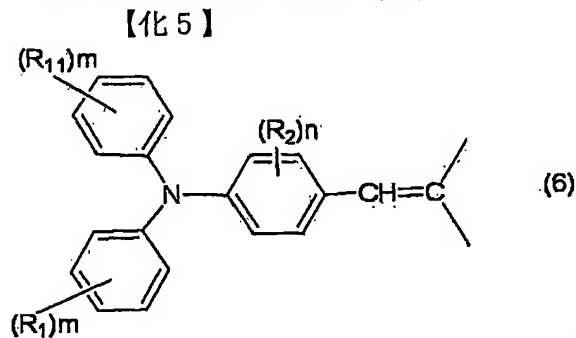
〔式 (2) ~ (4) 中、 $R_6 \sim R_{10}$ は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはアラルキル基を示す。〕

のいずれかで表される基、または、ベンゼン環の炭素原子と単結合で結合してなる炭素原子、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を含む基を示す。

m は 0 ~ 5 の整数を示し、 n は 0 ~ 4 の整数を示す。 m または n が 2 以上のとき、ベンゼン環の隣接する炭素原子に置換する 2 つのアルキル基またはアルケニル基は、互いに結合して当該ベンゼン環とともに飽和または不飽和の炭化水素環を形成してもよい。

R_4 は、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはアラルキル基を示し、 o は 0 ~ 5 の整数を示す。 o が 2 以上のとき、ベンゼン環の隣接する炭素原子に置換する 2 つのアルキル基またはアルケニル基は、互いに結合して当該ベンゼン環とともに飽和または不飽和の炭化水素環を形成してもよい。

R_5 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはアラルキル基を示す。〕
および/または一般式 (6) :



〔式 (6) 中、 R_1 、 R_2 、 m および n は上記と同じである。 R_{11} は R_1 と同じである。〕

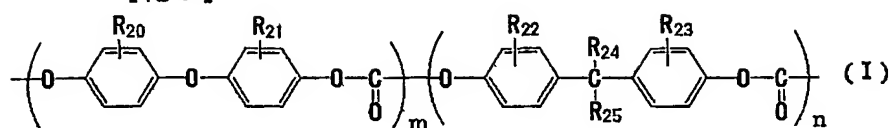
で表される部位である請求項 3 に記載の液体现像用電子写真感光体。

【請求項 5】

前記バインダ樹脂が、下記一般式 (I) および下記一般式 (II)、あるいはいずれか一方で表される共重合ポリカーボネート樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 いずれかに記載の液体现像用電子写真感光体。

一般式 (I) :

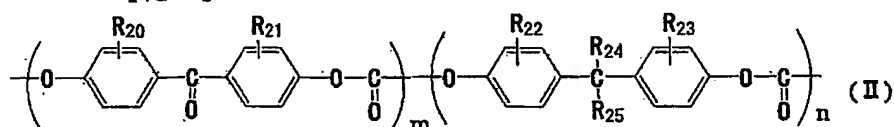
【化 6】



(一般式 (I) 中の複数の R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} および R_{23} それぞれ独立しており、水素原子、ハロゲン原子、置換または非置換の炭素数 1～12 のアルキル基、置換または非置換の炭素数 1～12 のハロゲン化アルキル基、置換または非置換の炭素数 6～30 のアリール基、置換または非置換の炭素数 6～30 のアルケニル基、または炭素数 10～30 の縮合多環式炭化水素基であり、 R_{24} および R_{25} は、 R_{24} がメチル基であって、 R_{25} が水素原子またはエチル基であるか、 R_{24} が水素原子であって、 R_{25} がエチル基であり、かつ、 $m/(m+n)$ で表されるモル比が 0.05～0.6 の範囲内の値である。)

一般式 (II) :

【化 7】



(一般式 (I) 中の複数の R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} および R_{23} それぞれ独立しており、水素原子、ハロゲン原子、置換または非置換の炭素数 1～12 のアルキル基、置換または非置換の炭素数 1～12 のハロゲン化アルキル基、置換または非置換の炭素数 6～30 のアリール基、置換または非置換の炭素数 6～30 のアルケニル基、または炭素数 10～30 の縮合多環式炭化水素基であり、 R_{24} および R_{25} は、 R_{24} がメチル基であって、 R_{25} が水素原子またはエチル基であるか、 R_{24} が水素原子であって、 R_{25} がエチル基であり、かつ、 $m/(m+n)$ で表されるモル比が 0.05～0.6 の範囲内の値である。)

【請求項 6】

前記感光層が、単層型であることを特徴とする、請求項 1 乃至請求項 5 いずれかに記載の液体現像用電子写真感光体。

【書類名】明細書

【発明の名称】液体現像用電子写真感光体

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真式複写機、ファクシミリ、レーザービームプリンタ等の湿式現像方式の画像形成装置に用いられる電子写真感光体に関するものである。より詳細には、炭化水素系溶媒中にトナー粒子が分散した湿式現像方式の画像形成装置に使用可能な有機感光体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

カールソンプロセスを利用した電子写真現像方式は、乾式現像方式と湿式現像方式に大別される。乾式現像方式を用いた画像形成装置は、複写機、プリンタ等、現在広く一般的に使用されている。一方、湿式現像方式を用いた画像形成装置も古くから開発、製品化されている。

【0003】

湿式現像方式を利用した画像形成装置は、一般に、炭化水素系溶媒中にトナーが分散された現像溶液を用いており、トナー粒径を $1\ \mu\text{m}$ 以下にまですることが可能であるため、得られる画像は非常に高画質となる。このため、近年の高画質が求められるフルカラープリンターの市場拡大にともない、再び脚光を浴びつつあり、開発が進められている。湿式現像方式を利用した画像形成装置は、前述のように炭化水素系溶媒を現像溶液として使用するため、感光体ドラムの全部または一部が、前記炭化水素系溶媒中に浸漬される。そのため、これらの炭化水素系溶媒中に感光層成分が溶出しないセレン、アモルファスシリコン等の無機感光体を使用されるのが一般的である。炭化水素系溶媒としては、例えば、ノルマルパラフィンやイソパラフィン等の脂肪族系炭化水素、ナフテンと呼ばれる脂環式系炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、等が挙げられる。

【0004】

一方、有機感光体は、従来の無機感光体に比べて製造が容易でありコストが安く、また、電荷輸送剤、電荷発生剤、結着樹脂等の感光体材料の選択肢が多様で機能設計の自由度が高く、毒性が無いという利点を有することから、近年、前記の無機感光体よりも広く用いられている。

【0005】

有機感光体には、電荷輸送剤（正孔輸送剤または電子輸送剤）を電荷発生剤とともに同一の感光層中に分散させた単層型感光体と、電荷発生剤を含有する電荷発生層と電荷輸送剤を含有する電荷輸送層とを積層した積層型感光体とがある。

【0006】

特に、構造が簡単で製造が容易であること、層を形成する際の皮膜欠陥を抑制できること、層間の界面が少なく、光学的特性を向上できること等により、単層型感光体が脚光を浴びている。

【0007】

前記積層型感光体、単層型感光体は正負いずれの帯電型にも使用することができるが、層構成の順序、及び感光体構成材料の特性等の理由により、一般的に、積層型は負帯電、単層型は正帯電で使用するのが主流となっている。

【0008】

前記湿式現像方式を利用した画像形成装置に一般的に使用されているセレン、アモルファスシリコン等の無機感光体は、通常正帯電型で使用されるため、従来使用されていた無機感光体を、コストが安く毒性の無い有機感光体に置き換える場合においては、単層型有機感光体が同じ正帯電型であるため有利となる。

【0009】

しかし、一般の有機感光体を、湿式現像方式を利用した画像形成装置に使用する場合、前述のように感光体ドラムの全部または一部が炭化水素系溶媒中に浸漬されるため、感光

体表面にヒビ割れ等の外観変化が発生し、電荷輸送剤（ホール輸送剤または電子輸送剤）等の低分子量物質が炭化水素系溶媒中に溶出し、帯電が低下したり、感度が悪化するといった現象が発生し、良好な画像が得られ難くなる。

【0010】

そこで、有機感光体の表面にさらにシリコン樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂でオーバーコート（表面保護層）を施した有機感光体を使用することにより、前述の脂肪族系炭化水素や、脂環式系炭化水素等の炭化水素系溶媒に対する耐溶媒性が発現し、電荷輸送剤の溶出を防ぐことが提案されている。（例えば特許文献1参照）しかし、オーバーコートを施すことにより感度が著しく悪化し、また製造コストが高くなるという大きな問題が新たに生じる。

【0011】

一方、オーバーコートを施さない方法としては、バインダ樹脂自体に電荷輸送能を付与（電荷輸送ポリマー）し、電荷輸送剤の含有率をゼロ、もしくは減少させることにより、耐溶媒性を発現させることが提案されている。（例えば特許文献2参照）しかし、電荷輸送ポリマーの分子設計は非常に困難で、電子写真感光体としての実用感度にはほど遠い。また、オーバーコートを施さない別の方法としては、炭化水素系溶媒に対して難溶であるとともに、炭化水素系溶媒に対する撥水性が高い特定のバインダ樹脂を用いる方法が提案されている。（例えば特許文献3参照）

【特許文献1】特開平10-221875

【特許文献2】特開平2003-57856

【特許文献3】特開平2002-116560

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

そこで、本発明の目的は、オーバーコートを施さないで炭化水素系溶媒に浸漬させても、「耐溶媒性に優れ」（感光体表面の外観変化がなく、電荷輸送剤の炭化水素系溶媒中への溶出が極めて少ない）、かつ実用感度を有する電子写真感光体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは鋭意研究の結果、上記目的を達成するために、導電性基体上に、少なくとも電荷発生剤と、電荷輸送剤を含有するバインダ樹脂からなる感光層を備え、前記電子輸送剤の無機性度／有機性度の比が0.6以上であり、且つ、前記バインダ樹脂の無機性度／有機性度の比が0.38以上である電子写真感光体が、炭化水素系溶媒中にトナー粒子が分散した現像溶液を用いた湿式現像方式の画像形成装置に使用しても、耐溶媒性が極めて良好で、含有している電荷輸送剤（正孔輸送剤または電子輸送剤）が炭化水素系溶媒中に溶出し難く、良好な画像が得られる事実を見出した。

【0014】

すなわち、上記目的を達成するための本発明に係る請求項1の液体現像用電子写真感光体は、導電性基体上に少なくとも電荷発生剤と、電子輸送剤を含有するバインダ樹脂からなる感光層を備え、前記電子輸送剤が無機性度／有機性度の比が0.6以上であり、且つ、前記バインダ樹脂の無機性度／有機性度の比が0.38以上である。

【0015】

このような電子写真感光体を用いることにより、炭化水素系溶媒中にトナー粒子が分散した現像溶液を用いた湿式画像形成装置に使用された場合でも耐溶媒性に優れた電子写真感光体を得ることが出来る。

【0016】

また、上記目的を達成するための本発明に係る請求項2の液体現像用電子写真感光体は、第1の液体現像用電子写真感光体において、正孔輸送剤の分子量が900以上であることが好ましい。

【0017】

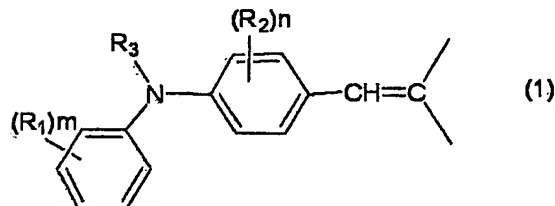
請求項 2 の液体现像用電子写真感光体によれば、電子写真感光体を湿式画像形成装置に使用した場合でも、耐溶媒性に優れたものとすることができる。

【0018】

また、上記目的を達成するための本発明に係る請求項 3 の液体现像用電子写真感光体は、第 1 および第 2 の液体现像用電子写真感光体において正孔輸送剤が、一般式 (1) :

【0019】

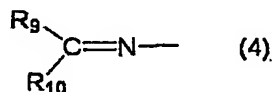
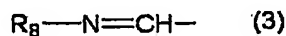
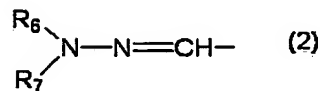
【化 1】



(式 (1) 中、 R_1 および R_2 は同一もしくは異なって、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子、式 (2) ~ (4) :

【0020】

【化 2】



(式 (2) ~ (4) 中 $R_6 \sim R_{10}$ は同一もしくは異なって、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基を示す。) のいずれかで表わされる基、または、ベンゼン環の炭素原子と単結合で結合してなる炭素原子、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を含む基を示す。

【0021】

m は 0 ~ 5 の整数を示し、 n は 0 ~ 4 の整数を示す。 m または n が 2 以上のとき、ベンゼン環の隣接する炭素原子に置換する 2 つのアルキル基またはアルケニル基は、互いに結合して当該ベンゼン環とともに飽和または不飽和の炭化水素環を形成してもよい。

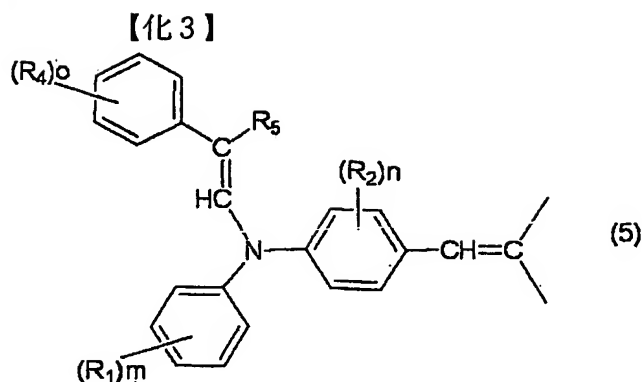
【0022】

R_3 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、または、窒素原子と単結合で結合してなる炭素原子、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を含む基を示す。

で表わされる部位を有することを特徴とする。

本発明に係る請求項 3 の液体现像用電子写真感光体において、一般式 (1) で表される部位は、一般式 (5) :

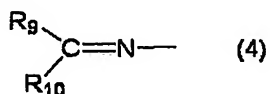
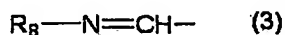
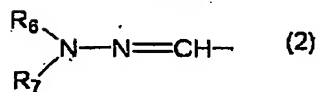
【0023】



〔式(5)中、 R_1 および R_2 は同一もしくは異なって、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子、式(2)～(4)：

【0024】

【化4】



〔式(2)～(4)中、 $R_6 \sim R_{10}$ は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはアラルキル基を示す。〕

のいずれかで表される基、または、ベンゼン環の炭素原子と単結合で結合してなる炭素原子、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を含む基を示す。

【0025】

m は0～5の整数を示し、 n は0～4の整数を示す。 m または n が2以上のとき、ベンゼン環の隣接する炭素原子に置換する2つのアルキル基またはアルケニル基は、互いに結合して当該ベンゼン環とともに飽和または不飽和の炭化水素環を形成してもよい。

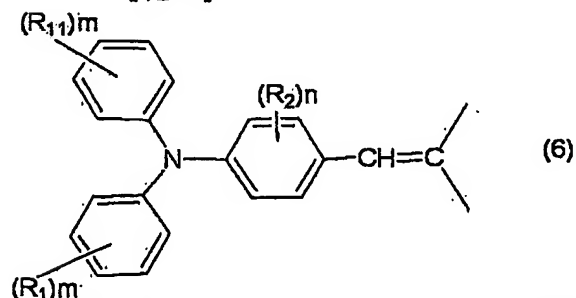
【0026】

R_4 は、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはアラルキル基を示し、 o は0～5の整数を示す。 o が2以上のとき、ベンゼン環の隣接する炭素原子に置換する2つのアルキル基またはアルケニル基は、互いに結合して当該ベンゼン環とともに飽和または不飽和の炭化水素環を形成してもよい。

R_5 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはアラルキル基を示す。〕
および/または一般式(6)：

【0027】

【化5】



〔式(6)中、 R_1 、 R_2 、 m および n は上記と同じである。 R_{11} は R_1 と同じである。〕で表される部位であるのが好ましい。

【0028】

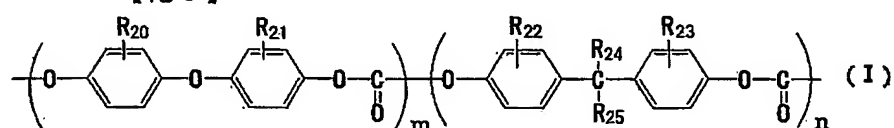
このような部位を有する正孔輸送剤を含有した液体现像用電子写真感光体であれば、電子写真感光体を湿式画像形成装置に使用した場合でも、高感度でかつ耐溶媒性に優れ、長期間使用したときの耐久性に優れたものとすることができる。

【0029】

また、上記目的を達成するための本発明に係る請求項5の液体现像用電子写真感光体は、請求項1～4の液体现像用電子写真感光体において、バインダ樹脂は、
一般式(I)：

【0030】

【化6】



【0031】

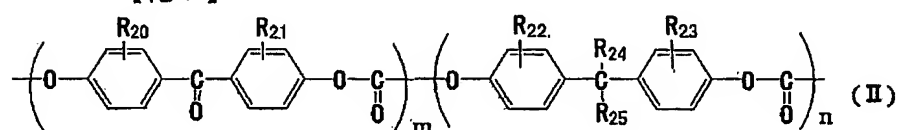
(一般式(I)中の複数の R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} および R_{23} それぞれ独立しており、水素原子、ハロゲン原子、置換または非置換の炭素数1～12のアルキル基、置換または非置換の炭素数1～12のハロゲン化アルキル基、置換または非置換の炭素数6～30のアリール基、置換または非置換の炭素数6～30のアルケニル基、または炭素数10～30の縮合多環式炭化水素基であり、 R_{24} および R_{25} は、 R_{24} がメチル基であって、 R_{25} が水素原子またはエチル基であるか、 R_{24} が水素原子であって、 R_{25} がエチル基であり、かつ、 $m/(m+n)$ で表されるモル比が0.05～0.6の範囲内の値である。)

および/または

一般式(II)：

【0032】

【化7】



【0033】

(一般式(I)中の複数の R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} および R_{23} それぞれ独立しており、水素原子、ハロゲン原子、置換または非置換の炭素数1～12のアルキル基、置換または非置換の炭素数1～12のハロゲン化アルキル基、置換または非置換の炭素数6～30のアリール基、置換または非置換の炭素数6～30のアルケニル基、または炭素数10～30の縮合多環式炭化水素基であり、 R_{24} および R_{25} は、 R_{24} がメチル基であって、 R_{25} が水素原子またはエチル基であるか、 R_{24} が水素原子であって、 R_{25} がエチル基であり、かつ、 $m/(m+n)$ で表されるモル比が0.05～0.6の範囲内の値である。)で表わされる共重合ポリカーボネートであるのが好ましい。

【0034】

かかる共重合ポリカーボネート樹脂は、イソパラフィンやn-パラフィン等のパラフィン系溶媒に対する膨潤性が低い。それゆえ、かかる共重合ポリカーボネート樹脂をバインダ樹脂とする感光層は、パラフィン系溶媒を用いた湿式現像剤と長期にわたって接触しても、膨潤して、軟化したり、ひび割れを生じたりすることがない。従って、感光層の劣化や、画像形成を繰り返すことによる感光層の磨耗を防止することができ、電子写真感光体の耐久性を向上させることができる。

【0035】

また、上記目的を達成するための本発明に係る請求項6の液体现像用電子写真感光体は、請求項1～5の液体现像用電子写真感光体において、感光層が単層型であることが好ましい。

【0036】

請求項6の液体现像用電子写真感光体によれば、構成や製造が容易であるにもかかわらず、長時間にわたって所定感度を有する電子写真感光体とすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0037】

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0038】

(電子輸送剤)

本発明に用いられる電子輸送剤としては、電子輸送剤の無機性度／有機性度（以下I／O値と言う）比が0.6以上であるものを使用する。

ただし、かかるI／O値の値が過度に大きくなると、溶剤及び結着樹脂に対する溶解性が低下して結晶化が発生したり、感光体の電気特性が低下する場合がある。したがって、電子輸送剤のI／O値を0.6～1.7の範囲内の値とすることがより好ましい。

【0039】

本発明において、無機性値／有機性値（以下、I／O値と呼ぶことがある）とは、各種有機化合物の極性を有機概念的に取り扱った値であり、例えばKUMAMOTO PHARMACEUTICAL BULLETIN, 第1号、第1～16項（1954年）；化学の領域、第11巻、第10号、719～725項（1957年）；フレグランスジャーナル、第34号、第97～111項（1979年）；フレグランスジャーナル、第50号、第79～82項（1981年）；などの文献に詳細に説明されており、炭素（C）1個を有機性20とし、それに対し各種極性基の無機性、有機性の値を下記の表1の如く定め、無極性値の和と有機性値の和を求め両者の比をとった値を意味する。

【0040】

【表 1】

Table 1, of Inorganic Groups

Inorganic Group	Value	Organic and Inorganic Group	Value	
	Inorganic		Organic	Inorganic
Light Metals	500<	R ₄ Bi-OH	80	250
Heavy Metals, Amine and NH ₄ salt	400<	R ₄ Sb-OH	60	250
-AsO ₃ H ₂ , >AsO ₂ H	300	R ₄ As-CH	40	250
-SO ₂ -NH-CO-, -N=N-NH ₂	260	R ₄ P-OH	20	250
⇒N ⁻ -OH, -SO ₃ H, -NHSO ₂ -NH	250	-O-SO ₃ H	20	220
-CO-NHCO-NHCO-	250	>SO ₂	40	170
->S-OH, -CONH-CONH-CONH-, -SO ₂ NH-	240	>SO	40	140
-CS-NH-, -CONH-CO-	230	-CSSH	100	80
=N-OH-, -NHCONH-	220	-SCN	90	80
=N-NH-, -CONH-NH ₂	210	-CSOH, -COSH	80	80
-CONH-	200	-NCS	90	75
->N->O	170	-Bi<	80	70
-COOH	150	-NO ₂	70	70
Lactone cyclization	120	-Sb<	60	70
-CO-O-CO-	110	-As<, -CN	40	70
Anthracene nucleus, Phenanthrene nucleus	105	-P<	20	70
-OH	100	-CSS ϕ	130	50
>Hg (Organic bond)	95	-CSO ϕ, -COS ϕ	80	50
-NH-NH, -O-CO-O-	80	-NO	50	50
-N< (-NH ₂ , -NH ϕ, -N ϕ ₂) Amine	70	-O-NO ₂	60	40
>CO	65	-NC	40	40
-COO ϕ, Naphthalene nucleus, Quinoline nucleus*	60	-Sb=Sb-	90	30
>C=NH	50	-As=As-	60	30
-O-O-	40	-P=P-, -NCO	30	30
-N=N-	30	-O-NO, -SH, -S-	40	20
-O-	20	-I	80	10
Benzene nucleus (Aromatic single ring), Pyridine nucleus	15	-Br	60	10
Ring (non-aromatic single ring)	10	=S	50	10
Triple bond	3	-Cl	40	10
Double bond	2	-F	5	5
-(OCH ₂ CH ₂)-, Sugar ring-O-	75	iso ramification>	-10	0
	(20)	tert ramification>	-20	0

尚、上記の表 1 において、R は主にアルキル基を示し、ϕ は、主にアルキル基もしくはアリール基を示す。

【0041】

I/O 値の概念を簡単に説明すると、化合物の性質を、共有結合性を表わす有機性基と、イオン結合性を表わす無機性基とに分け、すべての有機化合物を有機軸と無機軸と名付けた直行座標上の 1 点ずつに位置づけて示すものである。

【0042】

この場合において、無機性値とは、有機化合物が有している種々の置換基や結合等の沸点への影響力の大小を、水酸基を基準に数値化したものである。具体的には、直鎖アルコールの沸点曲線と直鎖パラフィンの沸点曲線との距離を炭素数 5 の付近で取ると約 100℃となるので、水酸基 1 個の影響力を数値で 100 と定め、この数値に基づいて、各種置換基或いは各種結合などの沸点への影響力を数値化した値が、有機化合物が有している置

換基の無機性値である。例えば、上記表1に示されている通り、 $-COOH$ 基の無機性値は150であり、2重結合の無機性値は2である。従って、ある種の有機化合物の無機性値とは、該化合物が有している各種置換基や結合等の無機性値の総和を意味する。

【0043】

一方、有機性値とは、分子内のメチレン基を単位とし、そのメチレン基を代表する炭素原子の沸点への影響力を基準にして定めたものである。即ち、直鎖飽和炭化水素化合物の炭素数5～10付近での炭素1個加わることによる沸点上昇の平均値は20℃であるから、これを基準に、炭素原子1個の有機性値を20と定め、これを基礎として、各種置換基や結合等の沸点への影響力を数値化した値が有機性値である。例えば、上記表1に示されている通り、ニトロ基($-NO_2$)の有機性値は70である。従って、ある種の有機化合物の無機性値とは、該化合物が有している各種置換基や結合等の有機性値の総和を意味する。

【0044】

例えば、後述するETM-1で表される化合物は、本発明において使用し得る電子輸送剤の代表例であるが、この化合物I/O値は、以下のようにして算出される。

【0045】

有機性因子

- ・ 有機性20の炭素原子を27個有している。
- よって、有機性値は $20 \times 27 = 540$ となる。

無機性因子

- ・ 無機性が60のナフタレン環を1個有している。
- ・ 無機性が15のベンゼン環を1個有している。
- ・ 無機性が70のアミン($-N<$)を2個有している。
- ・ 無機性が20の酸素原子($-O-$)を1個有している。
- ・ 無機性が65のケトン($>CO$)を4個有している。

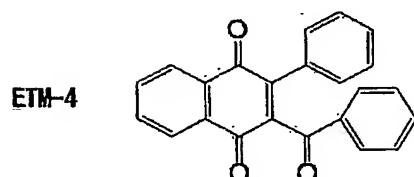
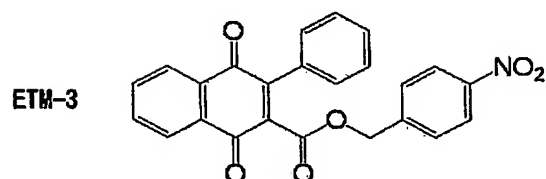
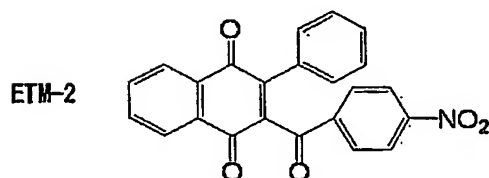
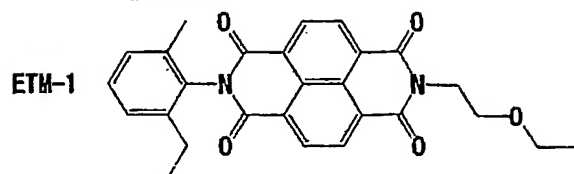
よって、無機性値は $60 + 15 + 70 \times 2 + 20 + 65 \times 4 = 495$ となる。
従って、ETM-1で表される化合物のI/O値は $495 / 540 = 0.917$ と求められる。

【0046】

本発明の電子輸送剤はI/O値が0.6以上であれば、従来から感光体に使用されるジフェノキノン誘導体、ベンゾキノン誘導体のほか、アントラキノン誘導体、マロノニトリル誘導体、チオピラン誘導体、トリニトロチオキサントン誘導体、3,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン誘導体、ジニトロアントラセン誘導体、ジニトロアクリジン誘導体、ニトロアントアラキノン誘導体、ジニトロアントラキノン誘導体、テトラシアノエチレン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、ジニトロベンゼン、ジニトロアントラセン、ジニトロアクリジン、ニトロアントラキノン、ジニトロアントラキノン、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジプロモ無水マレイン酸等の、電子受容性を有する種々の化合物が挙げられる。電子輸送剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。I/O値が0.6以上の好ましい電子輸送剤の具体例としては、下記が挙げられる。

【0047】

【化8】



【0048】

(バインダ樹脂)

バインダ樹脂の無機性度／有機性度の比が0.38以上であるものを使用する。
ただし、かかるI/O値の値が過度に大きくなると、溶剤に対する溶解性が低下する場合がある。したがって、バインダ樹脂のI/O値を0.38～1.7の範囲内の値とすることがより好ましい。

【0049】

例えば、後述するResin-1で表される化合物は、本発明において使用し得るバインダ樹脂の代表例であるが、この化合物I/O値は、以下のようにして算出される。

有機性因子

- ・有機性20の炭素原子を15.7個有している。
 - ・有機性-10のIso分岐を0.85個有している。
- よって、有機性値は $20 \times 15.7 - 10 \times 0.85 = 305.5$ となる。

無機性因子

- ・無機性が15のベンゼン環を2個有している。
- ・無機性が80のO-COOを1個有している。
- ・無機性が65のCOを0.15個有している。

よって、無機性値は $15 \times 2 + 80 + 65 \times 0.15 = 119.75$ となる。

従って、Resin-1で表される化合物のI/O値は $119.75 / 305.5 = 0.392$ と求められる。

【0050】

上記のようにして算出されるI/O値は、これが0に近いほど非極性（疎水性、有機性の大きな）の有機化合物であることを示し、大きいほど極性（親水性、無機性の大きな）の有機化合物であることを示す。

【0051】

本発明に係る第1の液体现像用電子写真感光体に用いられるバインダ樹脂は、I/O値

が0.38以上であれば、従来公知の種々の樹脂を採用することができる。なかでも、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアリレート、ポリスチレンおよびポリメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂をバインダ樹脂として使用するのが、前述の電子輸送剤、正孔輸送剤等との相溶性や、感光層の強度、耐磨耗性等の特性をより一層良好なものにするという観点から好ましい。上記例示のバインダ樹脂は、電荷輸送剤の電荷輸送能を妨害するような部位をその分子内に有しないものであることから、かかるバインダ樹脂を用いることによって、より一層高感度な電子写真感光体を得ることができる。

【0052】

本発明の正帯電型有機感光体の感光層表面に配合されている電子輸送剤は、全て、上述したI/O値が0.6以上であり、且つバインダ樹脂のI/O値が0.38以上である。即ち、湿式現像方式を利用した画像形成装置に感光体ドラムを使用する場合、感光体ドラムの全部または一部が炭化水素系溶媒中に浸漬されるため、感光体表面にヒビ割れ等の外観変化(クラック)が発生し、電荷輸送剤(ホール輸送剤または電子輸送剤)等の低分子量物質が炭化水素系溶媒中に溶出する。しかし、感光体中に含有する電子輸送材料とバインダ樹脂両方のI/O値がある数値以上であれば、即ち、無機性が大きければ、有機性が大きい炭化水素系溶媒中へ感光体中の電荷輸送剤が溶出しにくい。

【0053】

上記第1の液体现像用電子写真感光体においては、炭化水素系溶媒中にトナー粒子が分散した現像溶液を用いた湿式画像形成装置に使用された場合でも耐溶媒性に優れた電子写真感光体を得ることが出来る。

【0054】

(正孔輸送剤)

本発明に使用可能な正孔輸送剤としては、正孔輸送能を有する任意の化合物を使用することができるが、特に、炭化水素溶媒に溶出しにくいという点より、分子量が900以上の正孔輸送剤を含有することが好ましい。正孔輸送剤の分子量の好適範囲は特に限定されるものではないが、900以上の範囲の中でも特に1000～4000であるのが好ましく、1000～2500であるのがより好ましい。

【0055】

上記第2の液体现像用電子写真感光体においては、その分子量を上記範囲に設定することによって、感光層からの電荷輸送剤(特に正孔輸送剤)の溶出を抑制することができ、感光層の劣化も防止することができる。

【0056】

特に、正孔輸送剤の分子量が1000以上の場合には、その溶出を抑制する効果が大きくなる。正孔輸送剤の分子量の上限については特に限定されるものではないが、上記好適範囲の上限値を超えて分子量が大きくなると、感光層中での分散性が低下したり、正孔輸送能が低下したりするおそれがある。

【0057】

なお、正孔輸送剤の分子量は構造式を元に算出することもできるし、あるいはマスペクトルを用いて算出することができる。

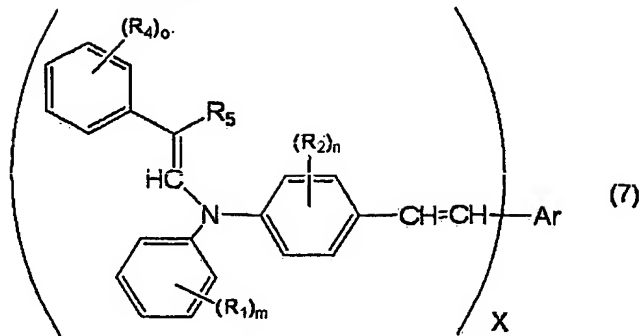
【0058】

本発明に係る液体现像用電子写真感光体において、正孔輸送剤は、上記一般式(1)で表される部位、好ましくは上記一般式(5)および/または一般式(6)で表される部位を有している正孔輸送剤が好ましい。

分子中に上記一般式(1)で表される部位を有する正孔輸送剤の具体例としては、例えば一般式(7)：

【0059】

【化9】

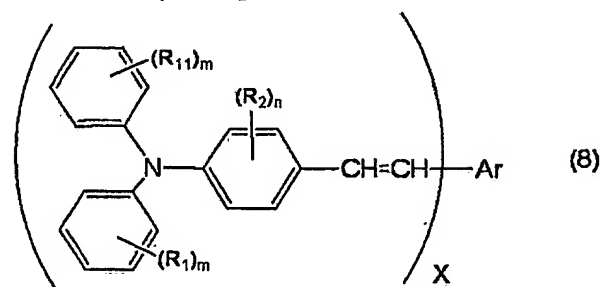


【0060】

で表されるスチルベン誘導体、または一般式(8)：

【0061】

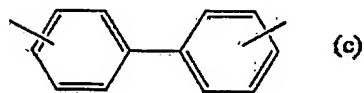
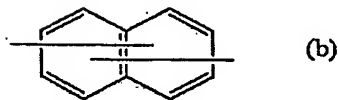
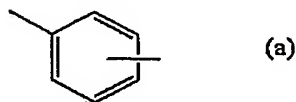
【化10】



〔式(7)および式(8)中、 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_{11} 、 m 、 n および o は上記と同じである。 Ar は、 x が2のときに式(a)～(c)：

【0062】

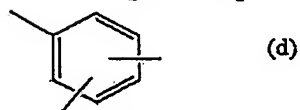
【化11】



で表される二価基のいずれかを示し、 x が3のときに式(d)：

【0063】

【化12】



【0064】

で表される三価基を示す。〕で表されるスチルベン誘導体が挙げられる。

【0065】

前述の一般式(1)～(8)に示した基、部位または化合物において、 $R_1 \sim R_{11}$ に相当する基の炭素数は、好ましくは1～10、より好ましくは1～6、さらに好ましくは1～4である。

【0066】

R₁ ~ R₁₁ に相当する基のうち、アルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよく、飽和の炭化水素環であってもよい。具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、t-ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル；シクロペンチル、シクロヘキシル、2, 6-ジメチルシクロヘキシル等が挙げられる。

【0067】

アルケニル基には、例えばビニル、2, 2-ジフェニル-1-エテニル、4-フェニル-1, 3-ブタジエニル、1-プロペニル、アリル等が挙げられる。アルケニル基（特に、R₃ に導入されるアルケニル基）は、さらにアリール基等の置換基を有していてもよい。

【0068】

アリール基には、例えばフェニル、ナフチル、ビフェニリル；トリル、キシリル、メシチル、クメニル、2-エチル-6-メチルフェニル等が挙げられる。アリール基（特に、R₃、R₅ ~ R₁₀ に導入されるアリール基）は、さらにアルキル基、アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。

【0069】

アラルキル基には、例えばベンジル、フェネチル、2, 6-ジメチルベンジル等が挙げられる。アラルキル基（特に、R₃、R₅ ~ R₁₀ に導入されるアラルキル基）のアリール部分は、さらにアルキル基、アルコキシ基等を有していてもよい。
ハロゲン原子には、例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【0070】

R₁ および R₂ に相当する基のうち、ベンゼン環の炭素原子と単結合で結合してなる「炭素原子を含む基」、または R₃ に相当する基のうち、窒素原子と単結合で結合してなる「炭素原子を含む基」としては、例えば上記例示のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、上記式 (2) および (3) で表される基のほか、エーテル結合、カルボニル基、カルボキシ基、アミノ結合、チオエーテル結合、アゾ原子団等を有する炭化水素基が挙げられる。

【0071】

ベンゼン環の炭素原子と単結合で結合してなる「窒素原子を含む基」、または窒素原子と単結合で結合してなる「窒素原子を含む基」としては、例えば上記式 (4) で表される基のほか、ニトロ基、アミノ基、アゾ基等が挙げられる。アミノ基やアゾ基については、さらにアルキル基、アリール基等を有していてもよい。

【0072】

ベンゼン環の炭素原子と単結合で結合してなる「酸素原子を含む基」、または酸素原子と単結合で結合してなる「酸素原子を含む基」としては、例えばアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基等が挙げられる。アルコキシ基には、例えばメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ等が挙げられる。アリールオキシ基およびアラルキルオキシ基のアリール部分およびアラルキル部分は、アリール基およびアラルキル基として例示したものと同様である。

【0073】

ベンゼン環の炭素原子と単結合で結合してなる「硫黄原子を含む基」、または窒素原子と単結合で結合してなる「硫黄原子を含む基」としては、例えばアルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基等が挙げられる。これらの基のアルキル部分、アリール部分およびアラルキル部分は、アルキル基、アリール基およびアラルキル基として例示したものと同様である。アリールチオ基およびアラルキルチオ基のアリール部分は、さらにアルキル基、アルコキシ基等を有していてもよい。

【0074】

R₁、R₂、R₄ および R₁₁ の置換数を示す m、n および o が 2 以上であるとき、ベンゼン環の隣接する炭素原子に置換する 2 つのアルキル基またはアルケニル基は、互いに

結合して飽和または不飽和の炭化水素環を形成してもよい。すなわち、例えば基 R_1 を有するベンゼン環について、アルケニル基である R_1 が隣接する炭素原子に 2 個置換している場合には、その 2 つの基 R_1 は互いに結合して、上記ベンゼン環とともにナフタレン環等の縮合環を形成してもよい。縮合環の具体例としては、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、インダン、テトラヒドロナフタレン等が挙げられる。

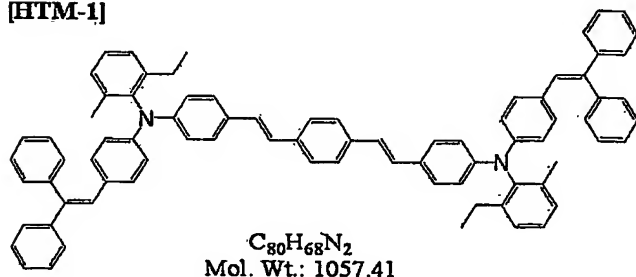
【0075】

上記一般式 (1) で表される部位を有する正孔輸送剤の具体例としては下記式 (HTM-1) ~ (HTM-4) が挙げられる。

【0076】

【化 13】

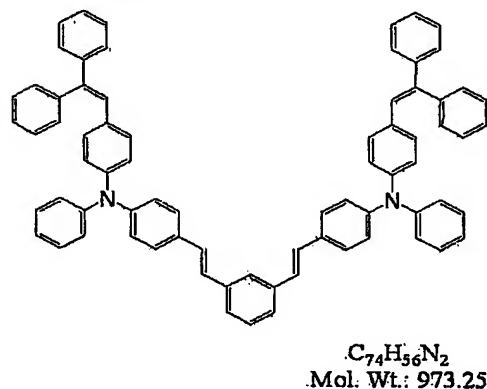
[HTM-1]



【0077】

【化 14】

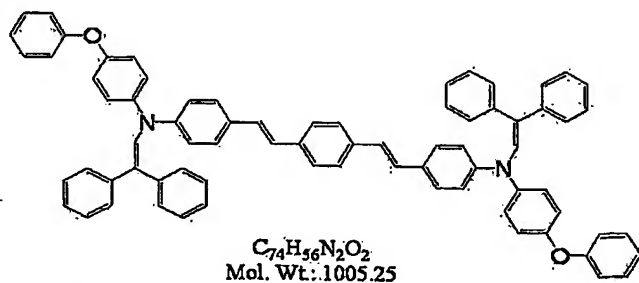
[HTM-2]



【0078】

【化 15】

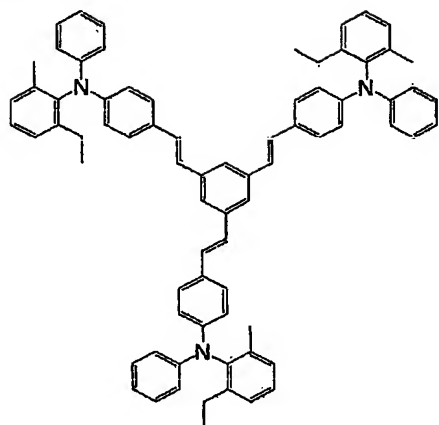
[HTM-3]



【0079】

【化16】

[HTM-4]

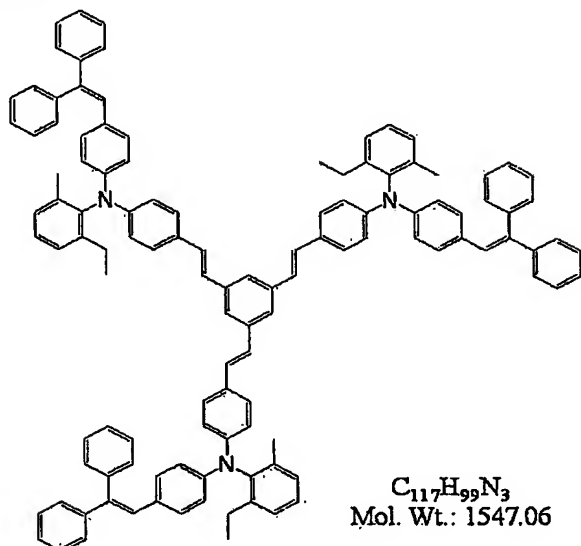


$C_{75}H_{69}N_3$
Mol. Wt.: 1012.37

【0080】

【化17】

[HTM-5]



$C_{117}H_{99}N_3$
Mol. Wt.: 1547.06

【0081】

本発明の電子写真感光体に使用可能な正孔輸送剤としては、例えばN, N, N', N' -テトラフェニルベンジジン誘導体、N, N, N', N' -テトラフェニルフェニレンジアミン誘導体、N, N, N', N' -テトラフェニルナフチレンジアミン誘導体、N, N, N', N' -テトラフェニルフェナントリレンジアミン誘導体、2, 5-ジ(4-メチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール系化合物、9-(4-ジエチルアミノスチリル)アントラセン等のスチリル系化合物、ポリビニルカルバゾール等のカルバゾール系化合物、有機ポリシラン化合物、1-フェニル-3-(p-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン系化合物、ヒドラゾン系化合物、インドール系化合物、オキサゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、トリアゾール系化合物等の含窒素環式化合物や、縮合多環式化合物が挙げられる。

【0082】

本発明において、ホール輸送剤は1種のみを使用する他、2種以上をブレンドして使用してもよい。

【0083】

上記の液体现像用電子写真感光体においては、炭化水素系溶媒中にトナー粒子が分散した現像溶液を用いた湿式画像形成装置に使用された場合でも高感度でかつ耐溶媒性に優れ、長期間使用したときの耐久性に優れたものとすることができる。

【0084】

(具体的なバインダ樹脂)

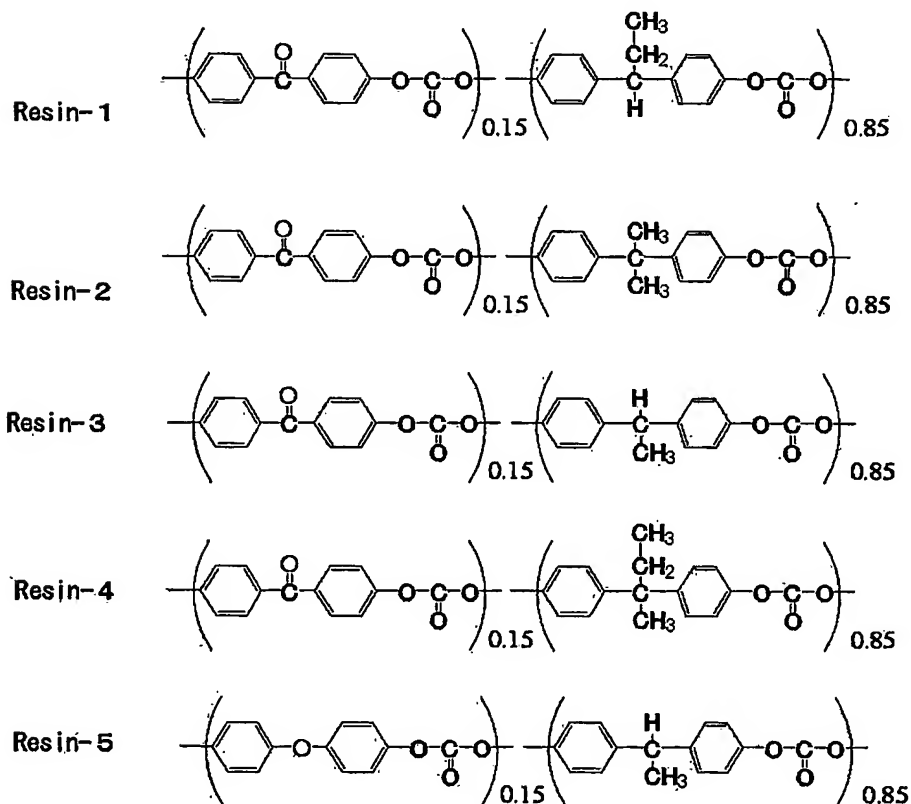
本発明に係る第1～第3の液体现像用電子写真感光体において、バインダ樹脂は、前述した無機性度を有機性度で割った値(I/O値)が0.38以上であれば、従来から感光体に使用されるポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂等、任意の樹脂を使用することが可能であるが、特に、上記一般式(I)または上記一般式(II)で示される繰り返し構造単位を有する共重合ポリカーボネート樹脂が前述の電子輸送剤、正孔輸送剤等との相溶性や、感光層の強度、耐磨耗性等の特性をより一層良好なものにするという観点から好ましい。上記例示のバインダ樹脂は、電荷輸送剤の電荷輸送能を妨害するような部位をその分子内に有しないものであることから、かかるバインダ樹脂を用いることによって、より一層高感度な電子写真感光体を得ることができる。

【0085】

I/O値が0.38以上のバインダ樹脂の具体例としては、下記が挙げられる。

【0086】

【化18】



【0087】

上記第4の液体现像用電子写真感光体においては、感光層の劣化や、画像形成を繰り返すことによる感光層の磨耗を防止し電子写真感光体の耐久性を向上させることができ、且つ耐溶媒性に優れたものとすることができる。

【0088】

(電荷発生剤)

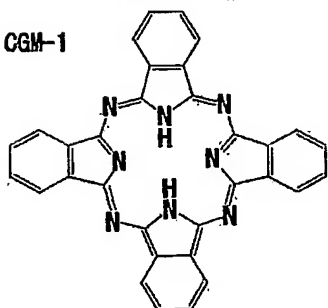
本発明の液体现像用電子写真感光体に使用可能な電荷発生剤としては、例えば下記式(CGM1)で表される無金属フタロシアニン、下記式(CGM2)で表されるチタニルフタロシアニン(TiOPc)、下記式(CGM3)で表されるヒドロキシガリウムフタロシアニン、下記式(CGM4)で表されるクロロガリウムフタロシアニン等のフタロシアニ

ン系顔料；ジスアゾ顔料；ジスアゾ縮合顔料、モノアゾ顔料、ペリレン系顔料、ジチオケトピロロピロール顔料、無金属ナフタロシアニン顔料、金属ナフタロシアニン顔料、スクアライン顔料、トリスアゾ顔料、インジゴ顔料、アズレニウム顔料、シアニン顔料、ピリリウム塩、アンサンスロン系顔料、トリフェニルメタン系顔料、スレン系顔料、トルイジン系顔料、ピラゾリン系顔料、キナクリドン系顔料等の、従来公知の種々の電荷発生剤が挙げられる。

【0089】

【化19】

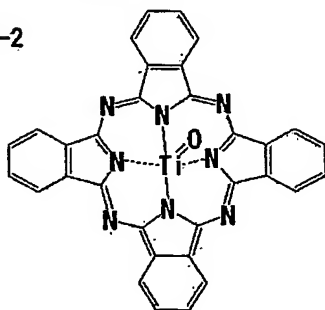
CGM-1



【0090】

【化20】

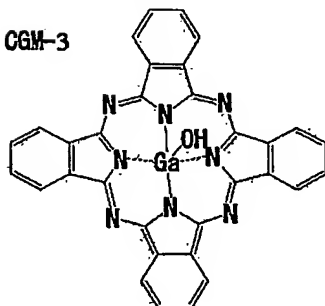
CGM-2



【0091】

【化21】

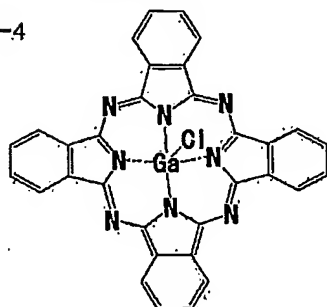
CGM-3



【0092】

【化22】

CGM-4



【0093】

電荷発生剤は、電子写真感光体が所望の吸収波長域で感度を有するように、上記例示のものの中から種々選択すればよい。上記例示の電荷発生剤は単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0094】

半導体レーザを使用したレーザビームプリンタやファクシミリといったデジタル光学系の画像形成装置には、上記例示の電荷発生剤のうち、600nm以上の波長領域に感度を有する感光体が必要となるため、例えば無金属フタロシアニン(CGM1)やチタニルフタロシアニン(CGM2)等のフタロシアニン系顔料が好適に用いられる。

【0095】

上記フタロシアニン系顔料について、その結晶形は特に限定されるものではなく、種々のものを採用することができるが、無金属フタロシアニン(CGM1)についてはX型またはI型を、チタニルフタロシアニン(CGM2)については α 型〔そのX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 7.6° と 28.6° の時に主たる回折ピークを有するもの〕またはY型〔ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 27.2° の時に主たる回折ピークを有するもの〕を、ヒドロキシガリウムフタロシアニン(CGM3)についてはV型を、クロロガリウムフタロシアニン(CGM4)についてはII型を、それぞれ用いるのが、感光体の感度をより一層良好なものにするという観点から好ましい。

【0096】

ハロゲンランプ等の白色光源を使用した静電式複写機といったアナログ光学系の画像形成装置には、上記例示の電荷発生剤のうち、可視領域に感度を有するペリレン系顔料やビスアゾ系顔料等が好適に用いられる。

【0097】

電荷発生剤のバインダ樹脂中での分散性といった特性を向上させるためには、ジスアゾイエロー、ジアニシジンオレンジ、ピラズロンオレンジ、ピラズロンレッド等のアゾ系顔料を配合してもよい。

(他の成分)

感光層形成用の塗布液には、電子写真特性に悪影響を与えない範囲であれば、上記各成分のほかにも従来公知の種々の添加剤、例えば酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、一重項クエンチャー、紫外線吸収剤等の劣化防止剤、軟化剤、可塑剤、表面改質剤、増量剤、増粘剤、分散安定剤、ワックス、アクセプター、ドナー等を配合することができる。また、感光層の感度を向上させるために、例えばテルフェニル、ハロナフトキノロン類、アセナフチレン等の公知の増感剤を電荷発生剤と併用してもよい。さらに、電荷輸送剤や電荷発生剤の分散性、感光層表面の平滑性を良くするために界面活性剤、レベリング剤等を使用してもよい。

【0098】

(導電性基体)

本発明の液体現像用電子写真感光体において、感光層が形成される導電性基体には、導電性を有する種々の材料を使用することができ、基体自体が導電性を有するか、あるいは基体の表面が導電性を有するものであればよい。導電性基体の具体例としては、鉄、アルミニウム、銅、スズ、白金、銀、バナジウム、モリブデン、クロム、カドミウム、チタン、ニッケル、パラジウム、インジウム、ステンレス鋼、真鍮等の金属単体；上記金属が蒸着またはラミネートされたプラスチック材料、ヨウ化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で被覆されたガラス；カーボンブラック等の導電性微粒子を分散させた樹脂基体等が挙げられる。

【0099】

導電性基体の形状は、使用する画像形成装置の構造に合わせて、シート状、ドラム状等のいずれであってもよい。

【0100】

本発明に用いられる導電性基体は、これに限定されるものではないが、その表面に酸化

被膜処理または樹脂被膜処理を施したものであってもよい。

【0101】

導電性基体に対する酸化被膜処理には、例えば、導電性基体としてアルミニウムやチタンを使用する場合に、当該導電性基体の表面に陽極酸化被膜（アノード酸化被膜）を形成する処理が挙げられる。

【0102】

陽極酸化被膜は、例えばクロム酸、硫酸、シュウ酸、ホウ酸、スルファミン酸等の酸性浴中で陽極酸化処理することによって形成されるが、上記例示の酸性浴中でも特に、硫酸中で処理を行うのが好ましい。陽極酸化処理の方法、陽極酸化処理に先立って施される脱脂処理の方法等については特に限定されるものではなく、常法に従って行えばよい。

【0103】

導電性基体に対する樹脂被膜処理には、例えば、ナイロン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂等を適当な溶媒に溶解して、これを導電性基体の表面に塗布する処理が挙げられる。

【0104】

樹脂被膜処理に用いる樹脂材料としては、上記例示の樹脂のなかでも特に、ナイロン樹脂やレゾール型のフェノール樹脂を用いるのが好ましい。

【0105】

（単層型電子写真感光体の製造方法）

単層型の電子写真感光体は、電荷発生剤と、電荷輸送剤と、バインダ樹脂と、さらに必要に応じて他の成分とを、適当な分散媒に分散または溶解させて、こうして得られた感光層形成用塗布液を導電性基体上に塗布し、乾燥させて感光層を形成することによって得られる。

【0106】

上記感光層形成用塗布液において、電荷発生剤は、バインダ樹脂100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは0.5～30重量部の割合で配合すればよい。正孔輸送剤は、バインダ樹脂100重量部に対して20～100重量部、好ましくは30～80重量部の割合で配合すればよい。電子輸送剤は、バインダ樹脂100重量部に対して10～80重量部、好ましくは20～60重量部の割合で配合すればよい。電子輸送剤と正孔輸送剤とを併用する場合において、電子輸送剤と正孔輸送剤との総量は、バインダ樹脂100重量部に対して20～500重量部、好ましくは30～200重量部とするのが適当である。

【0107】

感光層形成用塗布液の塗布によって得られる感光層の厚さは5～100 μ m、特に10～50 μ mとなるように設定するのが好ましい。

【0108】

前記感光層を塗布の方法により形成する場合には、前記例示の電荷発生剤、電荷輸送剤、不溶性アゾ顔料、バインダ樹脂等を、適当な溶剤とともに、ロールミル、ボールミル、アトライタ、ペイントシェーカー、超音波分散機等の公知の手段を用いて分散混合して、こうして調製された分散液を公知の手段により導電性基体上に塗布して乾燥させればよい。

【0109】

本発明において特に限定されるものではないが、導電性基体と感光層との間には、感光体の特性を阻害しない範囲で下引き層（バリア層）を形成してもよい。また、感光体の表面には保護層を形成してもよい。

【実施例】

【0110】

（電子写真感光体の作製）

（実施例1）

上記式（CGM-1）で表されるX型無金属フタロシアニン（電荷発生剤）4重量部と

、上記式(1-1)で表される分子量1057.41のスチルベン誘導体(正孔輸送剤)40重量部と、表1中に示されるI/O値を有する上記式(ETM-1)で表されるナフトキノン誘導体(電子輸送剤)50重量部と、表2中に示されるI/O値を有する上記式(Resin-4)の共重合ポリカーボネート(粘度平均分子量50,000)(結着樹脂)100重量部と、ジメチルシリコンオイル(レベリング剤)0.1重量部とを、テトラヒドロフラン(溶剤)750重量部とともに超音波分散機にて50時間混合分散、溶解させて、単層型感光層用の塗布液を作製した。そして、この塗布液を、支持体としての直径30mm長さ254mmのアルミニウム素管上にディップコート法にて塗布し、130℃30分間の熱風乾燥を行ない、膜厚22 μ mの単一感光層を有する単層型感光体を作製した。

【0111】

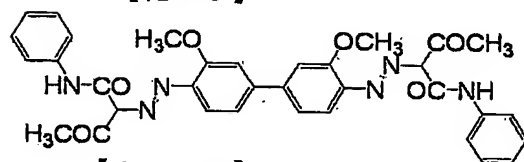
(実施例2)

電荷発生剤として上記式(CG M-2)(2重量部)を用い、分散補助を目的とした下記構造式で示されるビスアゾ顔料のPigment Orange 16(2重量部)を追加したこと以外は、実施例1と同様に行った。

Pigment Orange 16:

【0112】

【化23】



【0113】

〔実施例3～5〕電子輸送剤として表2中に示されるI/Oを有する上記式(ETM-2)～(ETM-4)から選択された1種(50重量部)を加えたこと以外は実施例1と同様に行った。

〔実施例6～9〕バインダ樹脂として、表2中に示されるI/Oを有する上記式(Resin-1～5)から選択された1種(100重量部)を用いたこと以外は実施例1と同様に行った。

〔実施例10～13〕正孔輸送剤として、上記式(HTM-2)～(HTM-5)から選択された1種(50重量部)を用いたこと以外は実施例4と同様に行った。

【0114】

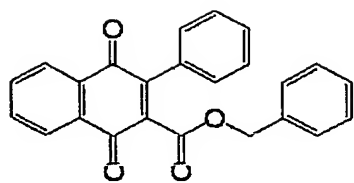
〔比較例2～6〕電子輸送剤としてI/Oが0.6未満の下記式(ETM-5)～(ETM-10)から選択された1種(50重量部)を用いたこと以外は実施例1と同様に行った。

〔比較例7～12〕バインダ樹脂として、I/Oが0.38未満の下記式(Resin-6)～(Resin-11)から選択された1種(100重量部)を用いたこと以外は実施例4と同様に行った。

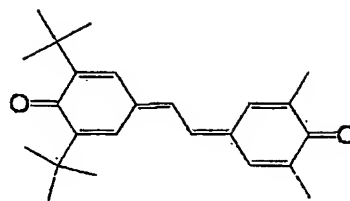
【0115】

【化 20】

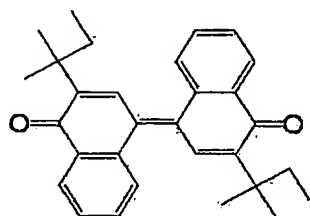
ETM-5



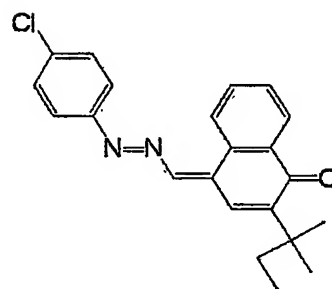
ETM-8



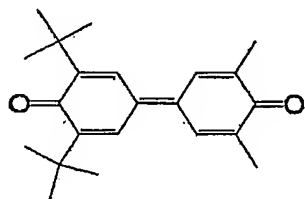
ETM-6



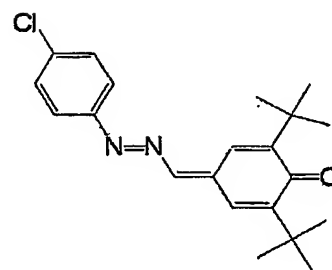
ETM-9



ETM-7



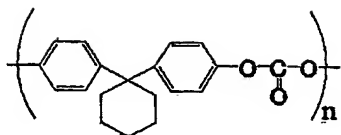
ETM-10



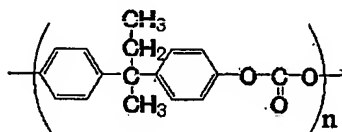
【0116】

【化 2 1】

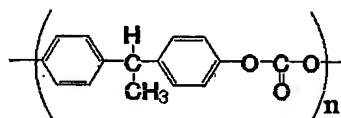
Resin-6



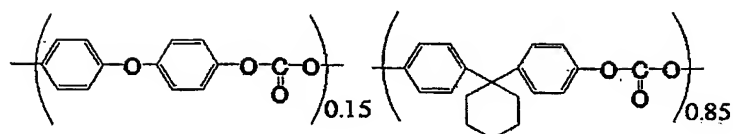
Resin-7



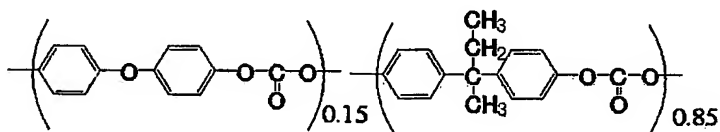
Resin-8



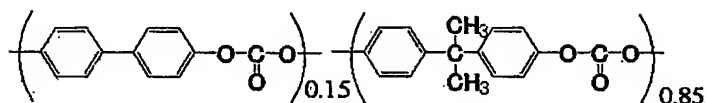
Resin-9



Resin-10



Resin-11



【0117】

上記各実施例、比較例の感光体について、下記の試験により耐溶媒性を評価した。

＜耐溶剤性試験＞実施例、比較例で得られた感光体をイソパラフィン系溶剤のアイソパーH（エクソン化学社製）500mlの中、開放系にて、暗所、20℃で600時間浸漬させた。一方、正孔輸送剤を所定濃度にてアイソパーH中に溶解させ、UV測定により、前記正孔輸送剤のピーク波長での、濃度－吸光度検量線を作製した。そして、感光体を浸漬したアイソパーHのUV測定を行い、前記検量線を用いて電子輸送剤のピーク波長での吸光度から、溶出量を算出した。溶出量が少ないほど感光体の耐溶媒性は高いといえる。

【0118】

感光体表面の外観変化は、上記耐溶剤性試験終了後、感光体をアイソパーHから取り出し目視にて評価した。感光層表面に変化が無い場合を○、少しのヒビ割れが発生した場合を△、試験片の全面にヒビ割れが発生した場合を×とした。

【0119】

表2、図1には電子輸送剤のI/Oを変化させたときの結果を、表3、図2にはバインダ樹脂のI/Oを変化させたときの結果を示した。

【0120】

【表 2】

HTM-1、CGM-1、ETM-3の実施例 (600時間浸漬)

		バインダ樹脂	バインダ樹脂のI/O値	明電位/V	溶出量 /g・cm ⁻³ ×10 ⁻⁷	感度変化/V	ドラム外観
実施例	6	Resin-3	0.415	104	2.26	-1	○
	7	Resin-5	0.408	103	3.02	+1	○
	8	Resin-2	0.403	105	3.99	+0	○
	9	Resin-1	0.392	104	3.99	+4	○
	4	Resin-4	0.381	104	5.50	-1	○
比較例	7	Resin-8	0.379	101	9.12	+5	△
	8	Resin-11	0.378	99	8.85	+2	△
	9	Resin-10	0.363	105	13.5	+12	△
	10	Resin-9	0.352	102	15.5	+11	×
	11	Resin-7	0.344	94	19.8	+26	×
	12	Resin-6	0.333	96	45.2	+46	×

【0121】

【表 3】

CGM-1、ETM-3、Resin-4の実施例 (600時間浸漬)

		正孔輸送剤	明電位/V	溶出量/g・cm ⁻³ ×10 ⁻⁷	感度変化/V	ドラム外観
実施例	13	HTM-2	110	4.51	+0	○
	14	HTM-3	103	4.06	+2	○
	15	HTM-4	121	4.15	+1	○
	16	HTM-5	104	2.12	-1	○
	4	HTM-1	104	4.05	-1	○

【0122】

I/O値が0.38以上のバインダ樹脂を用い、且つ、I/O値が0.6以上の電子輸送剤を用いた場合は、正孔輸送剤の溶出量や浸漬実験後前後の感度変化が小さく、ドラム外観も良好であった。つまり、バインダ樹脂、電子輸送剤および正孔輸送剤の互いの相互作用により、正孔輸送剤の溶出量を抑制することができた。一方、I/O値が0.6未満の電子輸送剤を用いた場合は、溶出量及び浸漬実験後前後の感度変化が大きく、さらに試験片の全面にヒビ割れが発生するほどひどくは無いが、少しのヒビ割れが発生した。

I/O値が0.38未満のバインダ樹脂を用いた場合は、溶出量及び浸漬実験後前後の感度変化が大きく、さらに試験片の全面にヒビ割れが発生したものもあった。

【0123】

また、電子輸送剤のI/O値が0.6以上であっても、バインダ樹脂のI/O値が0.38未満の場合及びバインダ樹脂のI/O値が0.38以上であっても電子輸送剤のI/O値が0.6未満の場合は、電荷輸送剤の溶出量や浸漬実験後前後の感度変化が大きく、浸漬実験に耐え得ることが出来なかった。従って耐溶媒性の優れた感光体を得るには、電子輸送剤とバインダ樹脂両方のI/O値の条件を満たす必要があることが分かった。

【図面の簡単な説明】

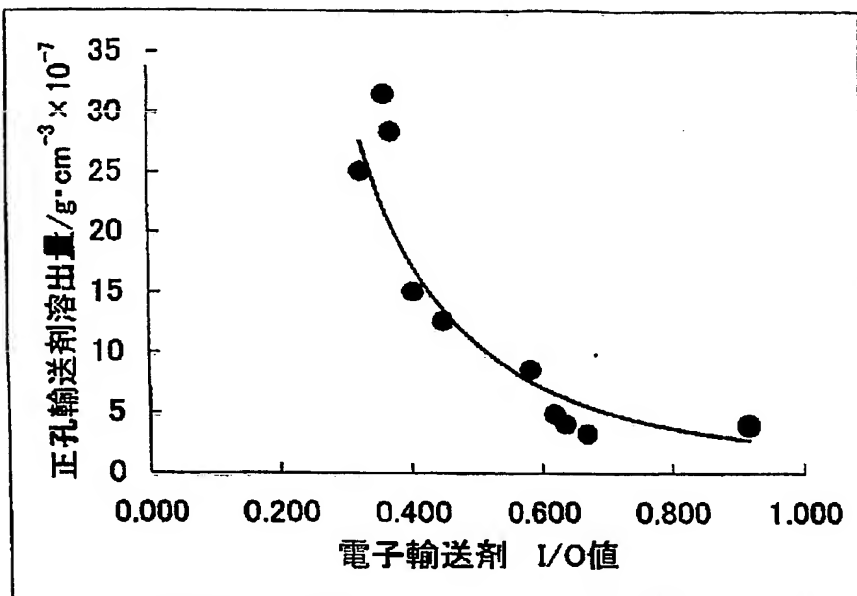
【0124】

【図1】電子輸送剤のI/O値と溶出量との関係を示すグラフである。

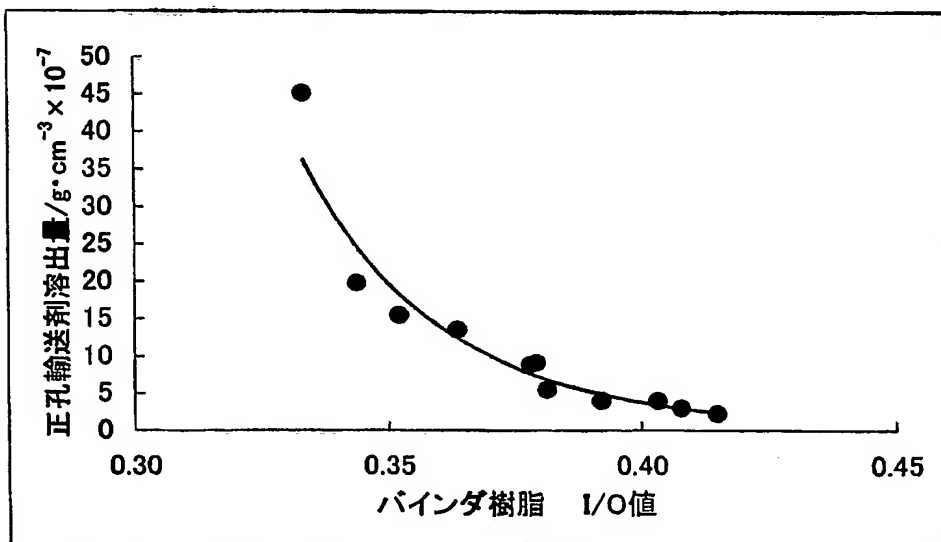
【図2】バインダ樹脂のI/O値と溶出量との関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】電子写真感光体として、実用感度を有し、湿式画像形成装置の現像液に使用される炭化水素系溶媒に浸漬させても、電荷輸送剤の溶出が極めて少なく、感光体表面の外観変化の無い、液体现像用電子写真感光体を提供することである。

【解決手段】導電性基体上に、電荷発生剤と、電子輸送剤を含有するバインダ樹脂からなる感光層を備え、前記電子輸送剤の無機性度／有機性度の比が0.6以上であり、且つ前記バインダ樹脂の無機性度／有機性度の比が0.38以上である電子写真感光体を用いる。

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-073552
受付番号	50400426381
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成16年 3月16日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 3月15日

特願 2004-073552

ページ： 1/E

出願人履歴情報

識別番号 [000006150]

1. 変更年月日	2000年 1月31日
[変更理由]	名称変更
住 所	大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号
氏 名	京セラミタ株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017081

International filing date: 17 November 2004 (17.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-073552
Filing date: 15 March 2004 (15.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse